

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279451

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/24	NHQ	8416-4 J		
59/42	NHY	8416-4 J		
C 0 8 L 63/00	N J W	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-103924
(22)出願日	平成4年(1992)3月31日

(71)出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(72)発明者	石井 繁 東京都保谷市下保谷2-7-21
(72)発明者	高橋 信雄 埼玉県川口市宮町11-23-406
(72)発明者	平野 雅浩 埼玉県与野市上落合1090
(72)発明者	山崎 武教 埼玉県大宮市北袋町2-336

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【目的】低粘度で作業性に優れかつ耐溶剤性に優れたアルミ電解コンデンサーの封入用樹脂組成物を提供する。

【構成】エポキシ樹脂の成分がヘキサヒドロ無水フタル酸ジグリシジルエステル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、及びビスフェノールFジグリシジルエーテルから選ばれる1種または2種以上であるエポキシ樹脂と酸無水物硬化剤及び硬化促進剤を含有するエポキシ樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a. エポキシ樹脂がヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、レゾルシノールジグリシジエーテル、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート及びビスフェノールFジグリシジエーテルから選ばれる1種又は2種以上であるエポキシ樹脂

b. 酸無水物硬化剤

c. 硬化促進剤

からなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 酸無水物硬化剤が、ポリアゼライン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸及びそれらの変性による可撓性酸無水物である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエポキシ樹脂組成物に関する。さらに詳しくはアルミ電解コンデンサの封口に適したエポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 アルミ電解コンデンサの封口は従来ベークライトあるいはベークライトとブチルゴムによる封口が行われてきた。しかしながら、この方法では電解液の蒸発を完全に防止する事が出来ず、又電機・電子部品の組立て時に行われるハロゲン系溶剤による洗浄工程での洗浄液の浸入を完全に防止する事が不可能で、浸入した洗浄液によるアルミ電極の腐食が起こるという欠点がある。このためアルミ電解コンデンサの高信頼性と長寿命化は困難であった。この問題を解決する方法として、従来の方法で封口した後さらにその上を樹脂で封口する方法が提案され種々の検討がなされているが充分満足できる結果が得られていない。すなわち、アルミ電解コンデンサは封口部に端子が2本以上出ているため、きわめて作業性が悪く、封口する樹脂の粘度が高い場合、樹脂を封口部に均一に広げる事が困難となり、人手による作業が必要となり、生産性が悪い。また溶剤を用いて粘度を下げたものは封口部に均一に樹脂を広げる事は可能となるものの硬化時に溶剤が蒸発するため、その硬化物は多孔質となり、ハロゲン系洗浄液の浸入を防止する事が出来なくなる。また溶剤を用いない低粘度で耐溶剤性に優れた樹脂はまだ見いだされていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 低粘度で作業性に優れ、かつ耐溶剤性に優れたアルミ電解コンデンサの封口用樹脂の開発が望まれている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させたものである。即ち本発明は、

a. エポキシ樹脂がヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、レゾルシノールジグリシジエーテル、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート及びビスフェノールFジグリシジエーテルから選ばれる1種又は2種以上であるエポキシ樹脂

b. 酸無水物硬化剤

c. 硬化促進剤

からなるエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供するものである。

【0005】 低粘度で作業性に優れかつ耐溶剤性に優れたエポキシ樹脂組成物は限られた組成のエポキシ樹脂及び硬化剤の組み合わせで可能になるものであり、本発明で使用するエポキシ樹脂は前記した4種類のエポキシ樹脂の1種以上からなる、エポキシ樹脂であるがヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルは単独で用いる事もできるが、使用する硬化剤の種類にもよるが耐熱性が若干劣るため、他の3種のエポキシ樹脂の1種以上と併用した方が好ましい。

【0006】 又レゾルシノールジグリシジエーテルは0～50重量%の範囲で用いるのが好ましい。これより使用量が多い場合、保存中に結晶が析出する場合がある。また封口するアルミ電解コンデンサの口径が大きい場合、その硬化物にクラックが生じる場合があり、クラックからの洗浄液の浸入が起り耐薬品性を低下させる原因となる事がある。

【0007】 アリサイクリックジエポキシカルボキシレートは、例えば商品名セロキサイド（ダイセル化学社製）で市販されている環式脂肪族エポキシ樹脂で0～50重量%の範囲で用いるのが好ましい。この範囲より使用量が多い場合、封口するアルミ電解コンデンサの口径が大きい場合、クラックが生じ易くなり耐薬品性を低下させる原因となる事がある。また、ビスフェノールFジグリシジエーテルの使用量は0～50重量%の範囲で用いるのが好ましい。これより使用量が多い場合、粘度が高くなり過ぎて作業性に問題を生ずる。本発明で使用するエポキシ樹脂の粘度は、250～1000センチポイズに収まるように各エポキシ化合物を使用するのが好ましい。

【0008】 次に本発明で使用する酸無水物硬化剤として好ましい例としてはポリアゼライン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸及びそれらの変性による可撓性酸無水物が挙げられる。ここで可撓性酸無水物とは上記酸無水物にシリコン化合物を添加あるいは付加したもの、あるいはポリヒドロキシルアルカン、ポリオキシアルキレンエーテルの付加物で、これらは例えばリカシッドHF-04、HF-24B、HF-04（商品名：新日本理化学社製）の名で市販されている。酸無水物硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂に対し0.8～1.1化学当量好ましくは0.9ないし1.0化学当量である。

【0009】本発明で使用する硬化促進剤の例としては通常のエポキシ樹脂の硬化に用いられる例えばイミダゾール類、トリスジアミノメチルアミノフェノール、トリフェニルホスフィン、1、8-ジアザビスクロ（5、4、0、）ウンデセン-7（DBU）及びその塩類などが挙げられ、その使用量は任意であるが通常エポキシ樹脂100部に対し0.5～5.0好ましくは1～3重量部である。

【0010】本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記した4種類のエポキシ樹脂のうち1種以上の所定量を量りとり、所定量の酸無水物硬化剤及び硬化促進剤を加え均一に攪拌する事により容易に得ることができる。アルミ電解コンデンサーの封口は例えば所定量のエポキシ樹脂組成物を必要であれば加熱してアルミ電解コンデンサーの封口部に滴下し、必要であればスピンをかけ、封口部に均一に広げた後、80～150℃好ましくは85～110℃の温度で1～10時間硬化することによって行われる。本発明のエポキシ樹脂組成物は低粘度で、作業性、耐溶剤性に優れ、このものはアルミ電解コンデンサーの封口に適する。この樹脂組成物を用いる事により長寿命化のためのアルミ電解コンデンサーの樹脂封口が人手によらず、機械による方法でも可能である。

【0011】

【実施例】以下実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0012】実施例1

レゾルシノールジグリシジルエーテル（RGE-H、日本化薬社製、エポキシ当量120）50g、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート（セロキサイド2021、ダイセル化学社製、エポキシ当量133）15g、ビスフェノールFジグリシジルエーテル（RE-304、日本化薬社製、エポキシ当量170）35g、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（リカシッドMH-700、新日本理化社製）120g及び1、8-ジアザビスクロ（5、4、0）ウンデセン-7 2gを混合し、均一に攪拌して本発明のエポキシ樹脂組成物を得た（25℃の粘度250センチポイズ）。

【0013】次にこうして得られたエポキシ樹脂組成物を35mmφのアルミ電解コンデンサー（端子2本付き）の封口部にディスペンサーを用い1.0g滴下した。この時樹脂組成物の広がり良好で均一に広がった。110℃で2時間硬化した後、トリクロルエタンで25℃、10分間の浸漬テストを行ったところ外観に変化なく、またアルミ電解コンデンサー内部のガス分析を行ったところ異常（洗浄液の浸入）はなかった。

【0014】実施例2

実施例1で使用したメチルヘキサヒドロ無水フタル酸120gの代りにメチルヘキサヒドロ無水フタル酸68g、可撓性酸無水物硬化剤（リカシッドHF-24B、新日本理化社製）68gを用いた他は実施例1と同様に

して本発明のエポキシ樹脂組成物を得た（25℃の粘度450センチポイズ）。次に実施例1と同様にしてアルミ電解コンデンサーの封口を行った。樹脂の広がり良好であり又、浸漬テストの結果でも異常は認められなかった。

【0015】実施例3

実施例1で使用したエポキシ樹脂全量100gの代りにヘキサヒドロ無水フタル酸ジグリシジルエステル（AK-601、日本化薬社製、エポキシ当量154）100gを、またメチルヘキサヒドロ無水フタル酸120gの代りにメチルテトラヒドロ無水フタル酸（ペンタハード5000、東燃石化社製）70g、可撓性酸無水物硬化剤（リカシッドHF-04、新日本理化社製）30gを用いた他は実施例1と同様にして本発明のエポキシ樹脂組成物を得た（25℃の粘度250センチポイズ）。次に実施例1と同様にしてアルミ電解コンデンサーの封口を行った。樹脂の広がり良好であり又、浸漬テストの結果でも異常は認められなかった。

【0016】実施例4

実施例1で使用した3種のエポキシ樹脂の代りにヘキサヒドロ無水フタル酸ジグリシジルエステル50g、ビスフェノールFジグリシジルエーテル50gを用い、またメチルヘキサヒドロ無水フタル酸120gを100gに代えた他は、実施例1と同様にして本発明のエポキシ樹脂組成物を得た（25℃の粘度350センチポイズ）。次に実施例1と同様にしてアルミ電解コンデンサーの封口を行った。樹脂の広がり良好であり又、浸漬テストの結果でも異常は認められなかった。

【0017】実施例5

実施例1で使用した3種のエポキシ樹脂の代りにアリサイクリックジエポキシカルボキシレート（セロキサイド2021、ダイセル化学社製、エポキシ当量133）50g、ビスフェノールFジグリシジルエーテル（RE-304、日本化薬社製、エポキシ当量170）50g、硬化剤として用いたメチルヘキサヒドロ無水フタル酸（リカシッドMH-700、新日本理化社製）120gの代りにメチルテトラヒドロ無水フタル酸（ペンタハード5000、東燃石化社製）43g、可撓性酸無水物硬化剤（リカシッドHF-24B、新日本理化社製）43g、ポリアゼライン酸無水物（リカシッドPAZ-90、新日本理化社製）13gを用いた他は、実施例1と同様にして本発明のエポキシ樹脂組成物を得た（25℃の粘度280センチポイズ）。次に実施例1と同様にしてアルミ電解コンデンサーの封口を行った。樹脂の広がり良好であり又、浸漬テストの結果でも異常は認められなかった。

【0018】実施例6

実施例1で使用したメチルヘキサヒドロ無水フタル酸120gの代りに、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸50g、可撓性酸無水物硬化剤（リカシッドHF-04、新

日本理化社製) 50 g、ポリアゼライン酸無水物(リカシッドPAZ-90、新日本理化社製) 20 gを用いた他は、実施例1と同様にして本発明のエポキシ樹脂組成物を得た(25℃の粘度300センチポイズ)。次に実施例1と同様にしてアルミ電解コンデンサーの封口を行った。樹脂の広がり良好であり又、浸漬テストの結果でも異常は認められなかった。

【0019】比較例1

実施例1で使用した3種のエポキシ樹脂の全量100 gの代わりにビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピコート828、油化シェル社製、エポキシ当量185) 100 gを、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸120 gを80 gに代えた他は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た(25℃の粘度1500センチポイ

ズ)。得られたエポキシ樹脂組成物を用い、実施例1と同様にしてアルミ電解コンデンサーの封口を行ったが樹脂組成物の広がりが悪く、封口部に均一に広がらずへらで広げる必要があった。また実施例1と同様の浸漬テストでは、外観は変化なかったもののガス分析の結果ではトリクロルエタンの浸入が認められた。これはクラックに起因するものと思われる。

【0020】

【発明の効果】低粘度で、作業性に優れたエポキシ樹脂組成物がえられた。このものはアルミ電解コンデンサーの封口に適しこの樹脂組成物を用いる事により長寿命化のためのアルミ電解コンデンサーの樹脂封口が人手によらず、機械による方法で可能である。このエポキシ樹脂組成物の硬化物は耐溶剤性が優れている。